

JP5302291**Publication number:** JP5302291**Publication date:** 1993-11-16**Inventor:** TAKAHASHI KAZUTOSHI; OOWAYA SEIKI; TAURA BOKU; ONO KAZUYOSHI; TAIRA MASANOBU; HIKUMA TOSHIRO; TSUKAMOTO NOBUYOSHI**Applicant:** JUJO PAPER CO LTD; HYMO CORP**Classification:****- international:** C02F1/56; C02F1/66; C02F1/68; D21C11/00; C02F1/54; C02F1/66; C02F1/68; D21C11/00; (IPC1-7): D21C11/00; C02F1/56; C02F1/66**- european:****Application number:** JP19920131463 19920427**Priority number(s):** JP19920131463 19920427**Report a data error here****Abstract of JP5302291**

PURPOSE: To increase removal ratio of dissolved organic substances by adjusting waste liquor of pulp of used paper to proper pH with an acid, adding a polyvalent metal salt, regulating pH with an alkali and adding a polymer flocculant. **CONSTITUTION:** Waste liquor of pulp of used paper is adjusted to pH 4.0-6.0 with an acid and mixed with a polyvalent metal salt (aluminum sulfate or aluminum chloride). The waste liquor is adjusted to pH 5.0-7.0 with an alkali and mixed with usually 0.5-10ppm acrylamide-based polymer or its derivative as a polymer flocculant.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-302291

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
D 2 1 C 11/00	Z	7199-3B		
C 0 2 F 1/56	A	7824-4D		
1/66				

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-131463

(22)出願日 平成4年(1992)4月27日

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(71)出願人 000142148

ハイモ株式会社

東京都中央区銀座7丁目13番15号

(72)発明者 高橋 一利

熊本県八代市十条町1-1 十條製紙株式
会社八代工場内

(72)発明者 大和谷 清貴

熊本県八代市十条町1-1 十條製紙株式
会社八代工場内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 古紙バルブ排水の処理方法

(57)【要約】

【目的】 古紙バルブ排水を処理するにあたり簡便安価に溶存有機物を除去する処理法を開発する。

【構成】 古紙バルブ排水、特に溶存シリカを100ppm以上含む古紙バルブ排水に酸を加えてPHを4.0～6.0に調整した後に多価金属塩を添加混合しアルカリにてPHを5.0～7.0に調整して凝集処理を行う古紙バルブ排水の処理方法により目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 古紙バルブ排水に酸を加えてPHを4.0～6.0に調整した後に多価金属塩を添加混合し、アルカリにてPH5.0～7.0に調整し、更に高分子凝集剤を添加することを特徴とする古紙バルブ排水の処理方法。

【請求項2】 多価金属塩がアルミニウム塩および／または鉄塩であることを特徴とする請求項1に記載の古紙バルブ排水の処理方法。

【請求項3】 酸が硫酸および／または塩酸であることを特徴とする請求項1に記載の古紙バルブ排水の処理方法。

【請求項4】 処理対象の古紙バルブ排水中の溶存シリカが100ppm以上であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の古紙バルブ排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は古紙バルブ排水の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】回収古紙を原料とする製紙用古紙バルブは新聞古紙バルブと色上古紙バルブに二大別される。特開昭58-34081号公報には色上古紙バルブ排水を処理するにあたり排水PHを1.0～3.5に調整した後に有機高分子凝集剤を添加する技術が開示されている。しかし、上記の方法は排水処理PHが強酸性であるために処理装置を製作するにあたり高価な耐酸性材料を必要とする欠点がある。

【0003】また、回収古紙の過半を占める新聞古紙バルブ排水に対する処理効果が低いことから更なる技術改良が望まれていた。汚濁物を含む排水にアルミニウム塩や鉄塩等の無機凝結剤と有機高分子凝集剤を加えて懸濁物を粗大化する凝集処法は良く知られている。例えば環境対策用水（昭和53年8月1日紙バルブ技術協会発行）120頁にはAl₂O₃量として30～40ppmの硫酸バンドを加え、凝集に最適なPHで有機高分子凝集剤1～2ppmを加える例が記されている。またDEINKING of WASTE PAPER (Technical

Association of the Pulp and Paper Industry 1956年発行) 170頁には活性珪酸と硫酸バンドを併用する方法が記載されている。しかしながら古紙バルブ排水に上記無機凝結剤を加えPHを調節しても溶存有機物に対する除去効果は低く、一段の効率アップが望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は古紙バルブ排水を処理するにあたり簡便安価に溶存有機物の多くを除去する処理法を提供することを目的とする。近年バルブのリサイクル運動が盛んとなり、森林保護の見地からも

古紙バルブの増産が行われている。古紙バルブを生産するには離解古紙を苛性ソーダ・珪酸ソーダ・過酸化水素等から成る薬品水溶液に加温状態で浸漬するソーキング工程があるが、このソーキング工程において各種有機性汚染物質がバルブより溶出するので、ソーキング後バルブと分離した排水は溶存BOD・CODと共に溶存シリカ濃度が高く凝集処理が困難であった。また、上記の排水は懸濁質濃度も高いために直接生物処理を行うことも困難であり、安価簡便な前処理法が望まれていた。本発明は新規凝集処理法により上記問題を解決することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1の発明は、古紙バルブ排水に酸を加えてPHを4.0～6.0に調整した後に多価金属塩を添加混合し、アルカリにてPH5.0～7.0に調整し、更に高分子凝集剤を添加することを特徴とする古紙バルブ排水の処理方法である。

【0006】本発明の請求項2の発明は、多価金属塩がアルミニウム塩および／または鉄塩であることを特徴とする請求項1に記載の古紙バルブ排水の処理方法である。

【0007】本発明の請求項3の発明は、酸が硫酸および／または塩酸であることを特徴とする請求項1に記載の古紙バルブ排水の処理方法である。

【0008】本発明の請求項4の発明は、処理対象の古紙バルブ排水中の溶存シリカが100ppm以上であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の古紙バルブ排水の処理方法である。

【0009】本発明に用いる酸はBOD・COD・窒素等の水質汚濁質源と成らない無機酸である硫酸または塩酸が好適であり、また各種製造工程より発生する廃酸等の酸性液を用いることはコスト低減上特に望ましい。

【0010】本発明に用いる多価金属塩は従来公知の無機凝結剤が使用可能であり、硫酸バンド・塩化アルミニウム・PAC等のアルミニウム塩や塩鉄・ポリ鉄等の鉄塩が無毒かつ安価であることから好ましく使用される。

【0011】多価金属塩添加後のPHは排水処理装置の耐酸性、放流水質規制、後段の生物処理への影響、有機高分子凝集剤の効果等を加味した値として、通常はPH5.0～7.0の範囲に調整される。

【0012】凝集処理の効率向上のために有機高分子凝集剤を用いることは望ましいことであり、通常0.5～10ppmのアクリルアミド系重合物あるいはその誘導体が添加される。本発明に使用する有機高分子凝集剤を例示すれば、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド部分加水分解物、アクリルアミド・アクリル酸塩共重合物、アクリルアミド・アクリルアミド2メチルプロパンスルホン酸塩共重合物、ポリアクリルアミドマンニツヒ変性物、アクリルアミド（メタ）アクリロイロキシエチ

ルトリメチルアンモニウムクロライド共重合物等の公知の凝集剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0013】古紙パルプ排水に酸を加えPHを6.0以下に調整後は抄紙排水等と混合し希釈した状態で凝集処理を行うこともできる。

【0014】凝集後の分離操作としては沈降分離も浮上分離も可能ではあるが、本発明の凝集物は気泡付着性に富むので、加圧浮上方式が特に望ましい。

【0015】

【作用】本願発明の古紙パルプ排水の処理方法により高度の溶存有機物除去率が得られる理由は定かではないが、次のような原理に基づくものと推測される。前述の如く古紙パルプの製造工程においては比較的多量の珪酸ソーダなどを使用することにより、該工程から排出される水は水溶性のオルト・メタ珪酸イオンなどを含んでおり、これらの溶存珪カの濃度は一般的には100ppm以上である。そして、これら溶存珪カはPHが4.0～6.0に調整されると脱水縮合により水不溶性となり析出する。

【0016】この析出は熱力学的に粒子表面における負の曲率が大い程生成し易く、コロイド状の有機物粒子表面は析出した縮合珪酸に覆われて疑似シリカゲル粒子となる。シリカゲルは多孔性物質であり吸着能が高いことは良く知られており、析出シリカゲルも水中の溶存有機物を吸着しCOD・BODを低下させる効果を発揮する。その後に多価金属塩およびアルカリを添加すると、*

*多価金属塩とアルカリとの反応により生成したポリカチオンが上記疑似シリカゲル粒子表面のマイナス電荷を中和して粒子間反撥力を除去すると共に縮合珪酸の析出付着を助長し、清澄な処理水を与えるものと推測する。有機高分子凝集剤は架橋吸着作用により粒子を粗大化し、固液分離操作を容易にする。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。

（実施例1）新聞古紙パルプ製造工程から排出された脱離液とフロスの混合排水を採取し、2000Gにて10分間遠心分離した上澄液を試料とし凝集試験に供した。本試料は濁ってはいるものの有意量のSS（懸濁固体）は検出されず、PH11.0、溶存シリカ（濾紙No5C濾液中SiO₂）240ppm、BOD730ppm、COD920ppmであった。この試料200mlをガラスビーカーに採りマグネティックスターラーにて攪拌を行いながら硫酸によりPHを調整した後に液体バンド（Al₂O₃ 8%）を表記量加え、消石灰にてPHを5.5に調整後、ビーカーをジャーテスターに移し、ノニオン性ポリアクリルアミド5ppmを添加し130rpmにて1分間70rpmにて2分間攪拌後5分間静置した上澄液のBOD・CODを測定した。結果を表1に記す。

【0018】

【表1】

No.	液パン添加前 PH	液パン添加量 (ppm)	上澄液BOD (ppm)	上澄液COD (ppm)
1	8.0	400	730	920
2	7.0	"	380	470
3	6.0	"	260	330
4	5.5	"	240	320
5	5.0	"	240	315
6	4.5	"	240	320
7	4.0	"	250	330
8	3.0	"	300	360
9	2.0	0	420	460
10	11.0	2500	410	460

【0019】（実施例2）新聞古紙パルプ製造工程より発生する混合排水を採取し凝集加圧浮上試験に供した。排水水質はPH10.5、溶存シリカ150ppm、SS2810ppm、溶存COD570ppm、溶存BOD450ppmであった。排水1リットルをガラスビーカーに採取し、実施例1に準じ硫酸にてPHを調整した後、無機凝結剤を加え、苛性ソーダにてPH6.5に調整後、ポリアクリルアミド部分加水分解物2ppmを添

加攪拌して凝集させ、加圧浮上試験に供した。加圧水には水道水を用い、空気溶解圧力3kg/cm²、水量比25%の加圧水を加え、2分間静置浮上分離後の処理水を分析し、加圧水による希釈を補正するために得られた測定値に1.25を乗じて処理水とした。結果を表2に記す。

【0020】

【表2】

No.	前処理 PH	無機凝結剤 添加条件	処理水 BOD (ppm)	処理水 COD (ppm)
1	5.0	液パン 500ppm	155	190
2	5.0	PAC 400ppm	150	184
3	5.0	ポリ鉄 400ppm	160	196
4	7.0	液パン 500ppm	230	282
5	7.0	PAC 400ppm	270	314
6	7.0	ポリ鉄 400ppm	280	320
7	2.0	PH調整のみ	250	300

【0021】（実施例3）離解脱水工程後の新聞古紙パ
ルブを試料とし、パルブ濃度15%、苛性ソーダ1.0
%、3号硅酸ソーダ2.2%、過酸化水素1.0%、温
度60℃にて180分間ソーキングを行った後、希釈・
脱水を繰り返した洗浄排水を試験に供した。排水水質は
PH10.9、溶存シリカ250ppm、SS2630
ppm、総COD 1860ppm、溶存COD 71
0ppm、溶存BOD 530ppmであった。この排
水1リットルをガラスビーカーに採り、実施例2と同様
に硫酸を加え、PHを5.0に調整した後に液体バンド
500ppmを添加混合後、苛性ソーダにてPHを5.
5に調整し、アクリルアミド2メチルプロパンスルホン
酸ソーダ・アクリル酸ソーダ・アクリルアミド共重合
物4ppmを添加攪拌して凝集させ、加圧浮上試験を行
った。処理水のCODは250ppm、BODは190p
ppmであった。

【0022】（比較例1）実施例3の洗浄排水を用い、
PHを調整することなく液体バンド500ppmを添加
して凝集加圧浮上試験を行った場合は有機高分子凝集
剤の種類と添加量を変化させても清澄水が得られな
かった。Baylisの処法により調整した活性硅酸10p
ppmをあらかじめ添加した後、液体バンド500ppm
を添加した場合も同様であった。また、該洗浄排水を炭
酸ガスと接触させPHを7.5に調整した後に上述の薬
注条件を繰り返し凝集加圧浮上試験を行ったところ、活
性硅酸の有無に関わらず清澄水は得られなかった。液体
バンド500ppm添加時の処理水を濾紙No.5Cで濾
過した液のCODは460ppm、BODは350pp*40

*mであった。

【0023】（比較例2）使用薬品中の3号硅酸ソーダ
を無添加とする以外は全て同一の条件にてソーキングと
洗浄を行って得られた排水を試験に供した。排水水質は
PH10.9、溶存シリカ18ppm、SS2600p
ppm、総COD1810ppm、溶存COD690pp
m、溶存BOD520ppmであった。この排水1リッ
トルをガラスビーカーに採り、実施例3と同一の凝集加
圧浮上試験を行って得た処理水の溶存CODは390p
ppm、溶存BODは300ppmであった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように本発明は古紙パ
ルブ排水を処理するにあたり簡便安価に溶存有機物を除去
する処理方法を提供するものであり、排水処理の分野にお
いては従来知られていなかった技術思想である溶存シリ
カの析出と無機凝結剤の電荷中和作用を併用して溶存有
機物を除去する処理方法を研究した結果、古紙パルブ排
水、特に溶存シリカを100ppm以上含む古紙パルブ
排水に酸を加えてPHを4.0～6.0に調整した後に
多価金属塩を加えてPH5.0～7.0に調整して凝集
処理を行う古紙パルブ排水の処理方法により、ソーキン
グ後、パルブと分離した、溶存BOD・CODが高く凝
集処理が困難であった古紙パルブ排水の凝集処理を容易
に行うことができるようになった。近年、パルブのリサ
イクル運動が盛んとなり、森林保護の見地からも古紙パ
ルブの増産が行われているので、地球環境に優しい本発
明の古紙パルブ排水の処理方法は、経済性にも優れてい
るのでその産業上の利用価値は甚だ大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 田浦 朴
熊本県八代市十条町1-1 十條製紙株式
会社八代工場内
(72)発明者 小野 一義
熊本県八代市十条町1-1 十條製紙株式
会社八代工場内

(72)発明者 平 正信
熊本県八代市十条町1-1 十條製紙株式
会社八代工場内
(72)発明者 日隈 利郎
熊本県八代市十条町1-1 十條製紙株式
会社八代工場内

(72)発明者 塚本 信義
東京都中央区銀座7-13-15 ハイモ株式
会社内